

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    7 月 2 4 日  
Date of Application:

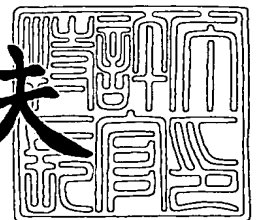
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 2 7 9 0 9 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 2 7 9 0 9 4 ]

出      願      人                      富 士 ゼ ロ ッ ク ス 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    1 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 1 0 2 0 7

【書類名】 特許願  
【整理番号】 FE03-02198  
【提出日】 平成15年 7月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01B 1/12  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 渡辺 美穂  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 穴澤 一則  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 真鍋 力  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 平方 昌記  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 岸 健太郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 重松 大志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 磯崎 隆司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 渡邊 浩之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 大間 茂樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 岡田 晋輔  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005496  
    【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社  
    【電話番号】 (0462)38-8516

【代理人】  
【識別番号】 100087343  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中村 智廣  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100082739  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 成瀬 勝夫  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100085040  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小泉 雅裕  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100108925  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 青谷 一雄  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100114498  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 井出 哲郎  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100120710  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 片岡 忠彦  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100110733  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鳥野 正司  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 012058  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9004814  
【包括委任状番号】 9004812  
【包括委任状番号】 9004813  
【包括委任状番号】 9700092  
【包括委任状番号】 0000602  
【包括委任状番号】 0202861  
【包括委任状番号】 0215435

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

複数のカーボンナノチューブと、少なくともその一端がそれぞれ異なる前記カーボンナノチューブに結合された複数の官能基同士の化学結合により形成された架橋部位とを備え、前記複数のカーボンナノチューブが網目構造を形成してなることを特徴とするカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 2】**

前記複数の官能基同士の化学結合が、 $-COOCO-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ および $-NCH-$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの化学結合であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 3】**

前記複数の官能基同士の化学結合が、 $-NH-$ 、 $-S-$ および $-O-$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの化学結合であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 4】**

前記複数の官能基同士の化学結合が、 $-NHCOO-$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 5】**

前記複数の官能基同士の化学結合が、 $-S-S-$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 6】**

前記カーボンナノチューブ構造体が、それぞれ同一、あるいは異なる官能基を有する複数のカーボンナノチューブの、前記官能基同士を反応させることにより得られる化学結合により架橋部位が形成されてなることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 7】**

前記反応が脱水縮合であることを特徴とする請求項 6 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 8】**

前記官能基が、 $-COOR$  ( $R$  は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-COOH$ 、 $-COX$  ( $X$  はハロゲン原子)、 $-OH$ 、 $-CHO$  および  $-NH_2$  からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であることを特徴とする請求項 7 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 9】**

前記反応が置換反応であることを特徴とする請求項 6 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 10】**

前記官能基が、 $-NH_2$ 、 $-X$  ( $X$  はハロゲン原子)、 $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-OSO_2CH_3$  および  $-OSO_2(C_6H_4)CH_3$  からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であることを特徴とする請求項 9 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 11】**

前記反応が付加反応であることを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 12】**

前記官能基が、 $-OH$  および／または  $-NCO$  であることを特徴とする請求項 11 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 13】**

前記反応が酸化反応であることを特徴とする請求項 6 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

**【請求項 14】**

前記官能基が、-SHであることを特徴とする請求項 13 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

【請求項 15】

前記複数のカーボンナノチューブが、マルチウォールカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

【請求項 16】

官能基を有するカーボンナノチューブを含む溶液を基体上に供給する供給工程と、

前記官能基同士を化学結合させて、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体を形成する架橋工程と、を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 17】

前記溶液は、前記官能基同士の化学結合を生じさせる添加剤を含むことを特徴とする請求項 16 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 18】

前記供給工程が、前記基体上に前記溶液を塗布する塗布工程を含み、前記カーボンナノチューブ構造体が層状であることを特徴とする請求項 16 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 19】

前記カーボンナノチューブ構造体層を所望の形状にパターニングするパターニング工程を備えたことを特徴とする請求項 18 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 20】

前記パターニング工程は、前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望の形状に応じたパターンにパターニングする工程であることを特徴とする請求項 18 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 21】

前記パターニング工程が、前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、

前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行うことで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、を含むことを特徴とする請求項 18 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 22】

前記除去工程において、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、酸素分子のラジカルを照射することを特徴とする請求項 21 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 23】

酸素分子に紫外線を照射することにより、酸素ラジカルを発生させ、これを前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に照射するラジカルとして用いることを特徴とする請求項 21 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 24】

前記パターニング工程が、除去工程に引き続いてさらに、レジスト層形成工程で設けられた前記レジスト層を剥離するレジスト層剥離工程を含むことを特徴とする請求項 21 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 25】

前記レジスト層が、樹脂層であることを特徴とする請求項 21 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 26】

前記パターンニング工程が、前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ガス分子のイオンをイオンビームにより選択的に照射することで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望の形状に応じたパターンにパターンニングする工程であることを特徴とする請求項 20 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 27】

前記反応が脱水縮合であって、前記添加剤が縮合剤であることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 28】

前記官能基が、 $-COOR$  ( $R$ は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-COOH$ 、 $-COX$  ( $X$ はハロゲン原子)、 $-OH$ 、 $-CHO$ および $-NH_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であることを特徴とする請求項 27 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 29】

前記官能基が $-COOH$ であることを特徴とする請求項 28 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 30】

前記縮合剤が、硫酸、 $N$ -エチル- $N'$ -(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、および、ジシクロヘキシルカルボジイミドからなる群より選ばれる少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 27 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 31】

前記反応が置換反応であって、前記添加剤が塩基であることを特徴とする請求項 17 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 32】

前記官能基が、 $-NH_2$ 、 $-X$  ( $X$ はハロゲン原子)、 $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-OSO_2CH_3$  および $-OSO_2(C_6H_4)CH_3$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であることを特徴とする請求項 9 に記載のカーボンナノチューブ構造体。

【請求項 33】

前記塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ピリジンおよびナトリウムエトキシドからなる群より選ばれる少なくとも一つの塩基であることを特徴とする請求項 31 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 34】

前記反応が付加反応であることを特徴とする請求項 16 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 35】

前記官能基が、 $-OH$ および/または $-NCO$ であることを特徴とする請求項 34 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 36】

前記反応が、酸化反応であることを特徴とする請求項 16 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 37】

前記官能基が、 $-SH$ であることを特徴とする請求項 36 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 38】

前記溶液に、酸化反応促進剤を含むことを特徴とする請求項 36 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 39】

前記酸化反応促進剤が、ヨウ素であることを特徴とする請求項 38 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

**【請求項 40】**

前記複数のカーボンナノチューブが、マルチウォールカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 16 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

**【請求項 41】**

仮基板の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブを含む溶液を塗布する塗布工程と、

前記官能基同士を化学結合させて、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する架橋工程と、

前記カーボンナノチューブ構造体層を所望の形状にパターニングするパターニング工程と、

パターニングされた前記カーボンナノチューブ構造体層を、基体に転写する転写工程と、を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

**【請求項 42】**

前記基体として、可撓性ないし柔軟性を有する基板を用いることを特徴とする請求項 41 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

**【請求項 43】**

前記転写工程の後、前記基体表面に転写されたパターニングされたカーボンナノチューブ構造体層を、前記基体とともに第 2 の基体に固定するパターン固定工程を備えることを特徴とする請求項 41 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

**【請求項 44】**

前記転写工程が、前記仮基板表面のパターニングされた前記カーボンナノチューブ構造体層を一旦中間転写体表面に転写し、該中間転写体表面に転写された前記カーボンナノチューブ構造体層を前記基体に転写する工程であることを特徴とする請求項 41 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

**【請求項 45】**

前記架橋工程が、塗布後の前記溶液を硬化するために、前記仮基板表面に形成された前記カーボンナノチューブ構造体層を、前記仮基板の融点よりも低く、前記基体の融点ないしガラス転移点以上で加熱する工程を含むことを特徴とする請求項 41 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

**【請求項 46】**

前記架橋工程が、塗布後の前記溶液を硬化するために、前記仮基板表面に形成された前記カーボンナノチューブ構造体層を、前記仮基板の融点よりも低く、前記中間転写体の融点ないしガラス転移点以上で加熱する工程を含むことを特徴とする請求項 44 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

**【請求項 47】**

前記パターニング工程が、前記仮基板表面における前記所望の形状以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望の形状にパターニングする工程であることを特徴とする請求項 41 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

**【請求項 48】**

前記パターニング工程で行うドライエッチングに対して、前記基体は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有することを特徴とする請求項 47 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

**【請求項 49】**

前記パターニング工程が、前記仮基板表面における前記所望の形状以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望の形状にパターニングする工程であり、前記パターニング工程で行うドライエッチングに対して、前記中間

転写体は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有することを特徴とする請求項 44 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 50】

前記パターンニング工程が、

前記仮基板表面における前記所望の形状の領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、

前記仮基板の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、

を含むことを特徴とする請求項 41 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 51】

前記パターンニング工程で用いるエッチング液に対して、前記基体は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有することを特徴とする請求項 50 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 52】

前記パターンニング工程が、

前記仮基板表面における前記所望の形状の領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、

前記仮基板の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、

を含み、前記パターンニング工程で用いるエッチング液に対して、前記中間転写体は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有することを特徴とする請求項 41 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 53】

前記溶液は、前記官能基同士の化学結合を生じさせる添加剤を含むことを特徴とする請求項 41 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 54】

前記反応が脱水縮合であって、前記添加剤が縮合剤であることを特徴とする請求項 53 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 55】

前記官能基が、 $-COOR$  ( $R$  は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-COOH$ 、 $-COX$  ( $X$  はハロゲン原子)、 $-OH$ 、 $-CHO$ 、 $-NH_2$  から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 54 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 56】

前記官能基が $-COOH$ であることを特徴とする請求項 55 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 57】

前記縮合剤が、硫酸、 $N$ -エチル- $N'$ -(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミドおよびジシクロヘキシルカルボジイミドから選ばれる一つであることを特徴とする請求項 54 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 58】

前記反応が置換反応であって、前記添加剤が塩基であることを特徴とする請求項 53 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 59】

前記官能基が、 $-NH_2$ 、 $-X$  ( $X$  はハロゲン原子)、 $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-OSO_2CH_3$  および $-OSO_2(C_6H_4)CH_3$  からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であることを特徴とする請求項 58 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 60】

前記塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ピリジンおよびナトリウムエトキシド

から選ばれる一つであることを特徴とする請求項 58 記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 61】

前記反応が付加反応であることを特徴とする請求項 41 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 62】

前記官能基が、 $-OH$ 、および  $-NCO$  から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 61 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 63】

前記反応が酸化反応であることを特徴とする請求項 41 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 64】

前記官能基が、 $-SH$  であることを特徴とする請求項 63 に記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 65】

前記溶液には、酸化反応促進剤を含むことを特徴とする請求項 63 記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 66】

前記酸化反応促進剤が、ヨウ素であることを特徴とする請求項 65 記載のカーボンナノチューブ構造体の製造方法。

【請求項 67】

仮基板の表面に、少なくともその一端がそれぞれ異なる前記カーボンナノチューブに結合された複数の官能基同士の化学結合により形成された架橋部位を介して、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層が担持されてなり、基体に対して所望の形状の前記カーボンナノチューブ構造体層を転写するためのカーボンナノチューブ転写体であって、

前記基体に前記カーボンナノチューブ構造体層を転写した際に、前記仮基板が、前記基体から除去されることを特徴とするカーボンナノチューブ転写体。

【請求項 68】

前記複数の官能基同士の化学結合が、 $-COOCO-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$  および  $-NCH-$  からなる群より選ばれる少なくとも一つの化学結合であることを特徴とする請求項 67 に記載のカーボンナノチューブ転写体。

【請求項 69】

前記複数の官能基が、 $-NH-$ 、 $-S-$  および  $-O-$  からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であることを特徴とする請求項 67 に記載のカーボンナノチューブ転写体。

【請求項 70】

前記複数の官能基同士の化学結合が、 $-NHCOO-$  であることを特徴とする請求項 67 に記載のカーボンナノチューブ転写体。

【請求項 71】

前記複数の官能基同士の化学結合が、 $-S-S-$  であることを特徴とする請求項 67 に記載のカーボンナノチューブ転写体。

【請求項 72】

前記カーボンナノチューブ構造体層が、前記官能基を有するカーボンナノチューブを含む溶液の前記官能基同士を反応させることにより得られる化学結合により架橋部位が形成されてなることを特徴とする請求項 67 に記載のカーボンナノチューブ転写体。

【請求項 73】

前記化学結合が、縮合、置換反応、付加反応、酸化反応にのいずれかであることを特徴とする請求項 72 記載のカーボンナノチューブ転写体。

【請求項 74】

前記仮基板が、可撓性ないし柔軟性を有する基板であることを特徴とする請求項 67 に記

載のカーボンナノチューブ転写体。

【請求項 75】

それぞれ官能基を有する複数のカーボンナノチューブと、異なる前記カーボンナノチューブの前記官能基同士を化学結合させる添加剤とを含むことを特徴とする溶液。

【請求項 76】

前記添加剤が、縮合剤であることを特徴とする請求項 75 に記載の溶液。

【請求項 77】

前記官能基が、 $-COOR$  ( $R$ は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-COOH$ 、 $-COX$  ( $X$ はハロゲン原子)、 $-OH$ 、 $-CHO$ および $-NH_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であることを特徴とする請求項 76 に記載の溶液。

【請求項 78】

前記官能基が、 $-COOH$ であることを特徴とする請求項 77 に記載の溶液。

【請求項 79】

前記縮合剤が、硫酸、 $N$ -エチル- $N'$ -(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、および、ジシクロヘキシルカルボジイミドからなる群より選ばれる少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 76 に記載の溶液。

【請求項 80】

前記添加剤が塩基であることを特徴とする請求項 75 に記載の溶液。

【請求項 81】

前記官能基が、 $-NH_2$ 、 $-X$  ( $X$ はハロゲン原子)、 $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-OSO_2CH_3$  および $-OSO_2(C_6H_4)CH_3$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であることを特徴とする請求項 80 に記載の溶液。

【請求項 82】

前記塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ピリジンおよびナトリウムエトキシドからなる群より選ばれる少なくとも一つの塩基であることを特徴とする請求項 80 に記載の溶液。

【請求項 83】

前記官能基が、 $-OH$ および／または $-NCO$ であることを特徴とする請求項 80 に記載の溶液。

【請求項 84】

前記添加剤が、酸化反応促進剤であることを特徴とする請求項 75 に記載の溶液。

【請求項 85】

前記官能基が、 $-SH$ であることを特徴とする請求項 84 に記載の溶液。

【請求項 86】

前記酸化反応促進剤が、ヨウ素であることを特徴とする請求項 84 に記載の溶液。

【請求項 87】

前記複数のカーボンナノチューブが、マルチウォールカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 75 に記載の溶液。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】**カーボンナノチューブ構造体、その製造方法、カーボンナノチューブ転写体および溶液

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、均質な特性を得られるカーボンナノチューブ構造体、その製造方法、カーボンナノチューブ構造体を製造するための溶液、および得られたカーボンナノチューブ構造体を利用しやすくするカーボンナノチューブ転写体に関する。

**【背景技術】****【0002】**

カーボンナノチューブ (CNT) は、その特異な形状や特性ゆえに、様々な応用が考えられている。カーボンナノチューブの形状は炭素原子の六員環で構成されるグラフェンシートを巻いた1次元性を有する筒状であり、グラフェンシートが1枚の構造のカーボンナノチューブを単層ナノチューブ (SWNT)、多層の場合を多層ナノチューブ (MWNT) と呼ぶ。SWNTは直径約1 nm、多層カーボンナノチューブは数十 nm 程度であり、従来のカーボンファイバーと呼ばれる物よりも極めて細い。

**【0003】**

また、カーボンナノチューブは、マイクロメートルオーダーの長さを有し、直径とのアスペクト比が非常に大きいことが特徴的である。さらに、カーボンナノチューブは炭素原子の六員環の配列が螺旋構造をとることから、金属性と半導体性の両方の性質を有するという、極めて希有な特性を有する物質である。加えて、カーボンナノチューブの電気伝導性は極めて高く、電流密度に換算すると100 MA/cm<sup>2</sup>以上の電流を流すことができる。

**【0004】**

カーボンナノチューブは、電気的特性だけではなく、機械的性質についても優れた点を有する。すなわち、炭素原子のみで構成されているため、非常に軽量であるにもかかわらず、1 TPa を越えるヤング率を有し、極めて強靱である。また、ケージ物質であるために弾力性・復元性にも富んでいる。このように、カーボンナノチューブは様々な優れた性質を有するため、工業材料として、極めて魅力的な物質である。

**【0005】**

これまでに、カーボンナノチューブの優れた特性を利用した応用研究が数多く行われている。樹脂の強化や伝導性複合材料としてカーボンナノチューブを添加したり、走査プローブ顕微鏡の探針として利用されたりしている。また、微小電子源として、電界放出型電子素子やフラットディスプレイとしてカーボンナノチューブが利用され、さらに水素貯蔵への応用が進められている。

**【0006】**

このように、カーボンナノチューブは、種々の応用が考えられるが、特に電子材料・電子デバイスとしての応用が注目を浴びている。既にダイオードやトランジスタなどの電子デバイスの試作が行われており、現在のシリコン半導体に代わるものとして期待されている。上記のようなカーボンナノチューブを使用したデバイスを実用化するためには、ナノメートルオーダーのハンドリング技術が必要となる。

**【0007】**

しかしながら、カーボンナノチューブを実際に配置することは極めて困難が伴う。現在、カーボンナノチューブを配線する技術がいくつか試みられている。

1つ目は、走査型電子顕微鏡内において、マニピュレータを用いて1本または数本のカーボンナノチューブをピックアップし、所望の位置に配置する技術である。変形例として、プローブ顕微鏡を用いて、カーボンナノチューブを配置させる技術もある。しかし、この技術は多くの時間と労力を必要とし、基礎的研究には向いているが、実用的ではない

**【0008】**

2つ目は、電気泳動法を用いて、カーボンナノチューブを一定の方向に配向させる技術

である。この方法は、一方向ならば配線できる可能性があるが、複数方向の配線を行うことは難しく、現実的ではない。

3つ目は、化学気相成長法（CVD法）を用いる技術である。CVD法は、原料として炭素を含むアセチレンガスやメタンガス等を用い、原料ガスの化学分解反応により、カーボンナノチューブを生成する方法である。

#### 【0009】

非特許文献2には、基板と水平方向にカーボンナノチューブを配線する方法が開示されている。すなわち、基板上にSiピラーを作製し、そのピラーの頂上部に添加剤を載せ、メタンガスを流すことにより、ピラー間にカーボンナノチューブを橋渡しする技術である。この技術による方法では、確かに水平方向の配線を可能にはしたが、架橋の確率は非常に低く、任意の位置に配線することは依然として困難であった。

以上のように、カーボンナノチューブを1本または数本の単位で配線する技術は、未だ開発途中段階である。

#### 【0010】

一方、カーボンナノチューブを膜にして、配線やパターニングを行う方法が開発されている。例えば、これまでに、スクリーン印刷法やフォトリソグラフィ技術を用いて、カーボンナノチューブのパターン形成がされている。これらの技術は、1度に広い面積にパターン形成することに優れており、電界放出型ディスプレイ（FED）の電子源のパターニングとして用いられている。しかし、これらの方法は、カーボンナノチューブを溶媒に単に分散させて塗布したり、バインダーを混ぜて塗布したりしているため、機械的強度や電気的な導電性といった性能面で不十分であり、そのまま、電極や電気回路として使用することは困難である。

#### 【0011】

特許文献1には、官能化されたカーボンナノチューブを用いて3次元構造のカーボンナノチューブを形成することが可能である旨開示されている。しかし、当該文献には、単にクロマトグラフィのフローセル電極として用いるべく、多孔性で通過物質の分離吸着のための官能基を結合させたカーボンナノチューブを金属メッシュ上に堆積させて多孔質化して利用するものや、アルミニウムやシリカのアルコキシド（当該アルコキシド自体は、絶縁物となる。）を架橋剤として用いてカーボンナノチューブ同士を結合させるものが開示されている。しかしながら、アルコキシドはそれ同士で架橋してしまうため、得られるカーボンナノチューブ構造体は、架橋部が数十のアルコキシドの残基がランダムに連鎖を形成し、カーボンナノチューブ間の距離および化学構造が架橋部毎にばらついてしまうため、意図した特性を得ることが困難であり、各種用途に利用する上の制約となる。

#### 【0012】

【特許文献1】特表2002-503204号公報

【特許文献2】特開2002-234000号公報

【非特許文献1】イー・エス・スノー（E. S. Snow）、ジェー・ピー・ノヴァク（J. P. Novak）、ピー・エム・キャンベル（P. M. Campbell）、ディー・パーク（D. Park）著、「ランダム ネットワークス オブ カーボンナノチューブズ アズ アン エレクトロニック マテリアル（Random networks of carbon nanotubes as an electronic material）」、「アプライド フィジックス レターズ（APPLIED PHYSICS LETTERS）」（米国）、2003年、Vol. 82, No. 13, p. 2145～p. 2147。

【非特許文献2】Cassell, N. Franklin, T. Tomblor, E. Chan, J. Han, H. Dai, J. Am. Chem. Soc. 121, 7975-7976(1999)

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

本発明は、上記課題を解決し、カーボンナノチューブ間の間隔のばらつきが少なく、様々な用途に利用できる均質な網目状のカーボンナノチューブ構造体を提供するとともに、

制御性良く均質なカーボンナノチューブ構造体を製造する方法および材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記課題を解決するために、本発明のカーボンナノチューブ構造体は、複数のカーボンナノチューブと、少なくともその一端がそれぞれ異なる前記カーボンナノチューブに結合された複数の官能基同士の化学結合により形成された架橋部位とを備え、前記複数のカーボンナノチューブが網目構造を形成してなることを特徴とする。

【0015】

このカーボンナノチューブ構造体は、カーボンナノチューブ同士を、このカーボンナノチューブに結合された官能基同士を化学結合を作ることにより架橋部位を形成して網目状の構造体を形成しているため、結合させる官能基によってカーボンナノチューブ間を結合させる架橋部位のサイズが一定となる。カーボンナノチューブは極めて安定な化学構造であるため、修飾させようとした官能基以外の官能基等が結合する可能性は低く、この官能基同士を化学結合させた場合は、設計した架橋部の構造とすることができ、カーボンナノチューブ構造体を均質なものとすることができる。

【0016】

さらに、官能基同士の化学結合であることから、官能基間を架橋剤を用いて架橋した場合に比べて、カーボンナノチューブ間の架橋部の長さを短くできるので、カーボンナノチューブ構造体が密となり、カーボンナノチューブ特有の効果を奏しやすくなる。

【0017】

また、本発明のカーボンナノチューブ構造体は、複数のカーボンナノチューブが複数の架橋部位を介して網目構造の状態となっているので、単なるカーボンナノチューブの分散膜や樹脂分散膜のように、カーボンナノチューブ同士が偶発的に接触しているだけで、実質的に孤立した状態の材料とは異なり、カーボンナノチューブの優れた特性を安定的に活用することができる。

【0018】

前記複数の官能基同士の化学結合としては、縮合反応では、 $-COOCO-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ および $-NCH-$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの化学結合、置換反応では $-NH-$ 、 $-S-$ および $-O-$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの化学結合、付加反応では $-NHCOO-$ 、酸化反応では、 $-S-S-$ であることが好ましい。

【0019】

また、反応前にカーボンナノチューブに結合させる前記官能基としては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$  ( $R$ は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-X$ 、 $-COX$  ( $X$ はハロゲン原子)、 $-SH$ 、 $-CHO$ 、 $-OSO_2CH_3$ 、 $-OSO_2(C_6H_4)CH_3-NH_2$  および $-NCO$ を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を選択することが好ましい。

【0020】

前記官能基としては、 $-COOH$ を特に好適なものとして挙げることができる。カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入することは、比較的容易である。しかも得られる物質(カーボンナノチューブカルボン酸)は、反応性に富み、 $N$ -エチル- $N'$ -(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド等の脱水縮合剤を利用することで、容易に縮合反応をおこし、塗布膜形成に適する。

【0021】

一方、本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法は、官能基を有するカーボンナノチューブを含む溶液を基体上に供給する供給工程と、

前記官能基同士を化学結合させて、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体を形成する架橋工程と、を含むことを特徴とする。

**【0022】**

従来、カーボンナノチューブを寄せ集めて相互に接触させることで、カーボンナノチューブ間の相互作用の効果を狙った構造体は、樹脂などで封止するなどしなければカーボンナノチューブの集積物が飛散してしまいパターニングすることができなかった。また、樹脂で封止する際には樹脂の塗布により、パターニングをする以前にカーボンナノチューブが流動してしまうとともに、カーボンナノチューブ相互の接触部位の間に樹脂が流入するため接続が失われてしまい、結局カーボンナノチューブが樹脂中で孤立した状態となってしまう、カーボンナノチューブの優れた特性を活用できる構造体として利用することができなかった。

**【0023】**

また、予め樹脂溶液中にカーボンナノチューブを分散させた分散液を塗布した場合には、カーボンナノチューブの濃度をかなり高くしない限り、カーボンナノチューブ相互の接触による安定な接続を達成することができず、これもパターニングする以前の問題であった。

さらに、特許文献1のように、架橋剤同士が架橋してしまう材料を用いて網目構造のカーボンナノチューブ構造体を形成した場合には、架橋部位の長さが大きくばらつき、均質なカーボンナノチューブ構造体を得ることが困難であった。

**【0024】**

本発明においては、まず基体上に、官能基を有するカーボンナノチューブを含む溶液（以下、「架橋塗布液」という場合がある。）を供給する工程で、基体の全面あるいはその表面の一部、あるいは所望の型の内部等に、溶液を供給する。そして、続く架橋工程で、この塗布後による溶液を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体を形成する。この2つの工程を経ることで、前記基体上において、カーボンナノチューブ構造体層の構造自体を安定化させる。

**【0025】**

溶液は、基板上に塗布するようにすることも可能であり、その場合には網目構造で層状のカーボンナノチューブ構造体を得ることができ、後で述べるように所望の形状にパターニングすることが容易となる。

さらに、溶液には官能基同士の化学結合を生じさせる添加剤を含むことが望ましい。特に縮合反応、置換反応を利用する場合には不可欠であり、酸化反応を利用する場合には酸化反応促進剤を入れることが望ましい。付加反応においては反応促進剤などは必ずしも必要ではない。

**【0026】**

更に、好ましくは、パターニング工程を備えて、前記カーボンナノチューブ構造体層を所望の形状に応じたパターンにパターニングする。この段階では既に上記架橋工程でカーボンナノチューブ構造体層の構造自体が安定化しており、この状態でパターニングをするため、パターニング工程においてカーボンナノチューブが飛散してしまうといった不具合が生じる懸念が無く所望の形状に応じたパターンにパターニングすることが可能となる。また、カーボンナノチューブ構造体層の膜自体が構造化しているので、確実にカーボンナノチューブ相互間の接続が確保され、カーボンナノチューブの特性を利用した、カーボンナノチューブ構造体を形成することができるようになる。

**【0027】**

さらに、得られるカーボンナノチューブ構造体層は、架橋部位が均質にできるため、全体として特性が均一化され、この層をパターニング工程でパターニングして微小化させた場合にも、パターニング後のカーボンナノチューブ構造体層の特性ばらつきを大きく低減することができる。

**【0028】**

また、前記官能基としては、官能基同士が化学結合するものであれば、異なる種類の官能基で化学結合させて、カーボンナノチューブ間を架橋させても、カーボンナノチューブ間の間隔を制御することができるので、同様に均質な構造体を得ることができる。また、

反応後は、カーボンナノチューブの網目構造の骨格が、カーボンナノチューブ間の距離が制御された状態で形成されているため、官能基同士では反応しない官能基や、反応後の官能基から形成された結合の一部との間を架橋剤により架橋させて網目構造を高密度にすることが可能である。網目構造の骨格形成後に用いる架橋剤としては、架橋剤同士が重合する自己重合性の架橋剤もしくは架橋剤同士が重合しない非自己重合性の架橋剤いずれも用いることができる。

#### 【0029】

前記パターンニング工程としては、以下AおよびBの2つの態様を挙げることができる。  
A：前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望の形状に応じたパターンにパターンニングする工程である態様。

#### 【0030】

前記所望の形状に応じたパターンにパターンニングする操作としては、前記パターンニング工程がさらに、前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層（好ましくは、樹脂層）を設けるレジスト層形成工程と、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行う（好ましくは、酸素分子のラジカルを照射。当該酸素分子のラジカルは、酸素分子に紫外線を照射することにより、酸素ラジカルを発生させ、これを利用することができる。）ことで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、の2つの工程に分かれている態様が挙げられる。この場合、除去工程に引き続いてさらに、レジスト層形成工程で設けられた前記レジスト層を剥離するレジスト層剥離工程を含むことで、パターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層を表出させることができる。

#### 【0031】

またこの態様においては、その他、前記所望の形状に応じたパターンにパターンニングする操作としては、前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ガス分子のイオンをイオンビームにより選択的に照射することで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望の形状に応じたパターンにパターンニングする態様が挙げられる。

#### 【0032】

B：前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、

前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、を含む工程である態様。

#### 【0033】

本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法において、前記官能基としては、縮合反応では $\text{-COOR}$ （Rは、置換または未置換の炭化水素基）、 $\text{-COOH}$ 、 $\text{-COX}$ （Xはハロゲン原子）、 $\text{-OH}$ 、 $\text{-CHO}$ 、 $\text{-NH}_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基、置換反応では $\text{-NH}_2$ 、 $\text{-X}$ （Xはハロゲン原子）、 $\text{-SH}$ 、 $\text{-OH}$ 、 $\text{-OSO}_2\text{CH}_3$ および $\text{-OSO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基、付加反応では $\text{-OH}$ および／または $\text{-NCO}$ 、酸化反応では $\text{-SH}$ が好ましい。

なお、特に本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法においては、上記官能基を含む分子をカーボンナノチューブに結合させて、上に列挙した官能基部分で化学結合して架橋部位を構成してもよい。

#### 【0034】

縮合反応で用いる前記官能基としては、 $\text{-COOH}$ を特に好適なものとして挙げることができる。カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入することは、比較的容易であり、しかも得られる物質（カーボンナノチューブカルボン酸）は、反応性に富む。このため

網目構造を形成するための官能基を、一本のカーボンナノチューブの複数箇所に導入しやすく、さらにこの官能基は縮合反応しやすいことから、塗布膜形成に適している。

【0035】

なお、本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法においては、本発明のカーボンナノチューブ構造体の項でも説明した通り、前記基体としては、可撓性ないし柔軟性を有するものとする 것도できる。前記基体が可撓性ないし柔軟性を有せば、得られるカーボンナノチューブ構造体の使用態様に応じて、前記基体を変形させて用いることができる。

【0036】

本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法の有用な応用例として、仮基板の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブを含む溶液を塗布する塗布工程と、前記官能基同士を化学結合させて、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する架橋工程と、前記カーボンナノチューブ構造体層を所望の形状にパターニングするパターニング工程と、パターニングされた前記カーボンナノチューブ構造体層を、基体に転写する転写工程と、を含むカーボンナノチューブ構造体の製造方法を挙げることができる。

【0037】

当該応用例では、既述のカーボンナノチューブ構造体の製造方法において、基体となっている部分が仮基板となっており、仮基板の表面に一旦カーボンナノチューブ構造体層をパターニングした後、最終的に所望とする基体に転写するものである。

【0038】

なお、本発明においては、パターニングされたカーボンナノチューブ構造体層の形成される対象を「基体」との用語を用いて表現することとする。したがって、上記応用例のように一時的に（仮に）パターニングされたカーボンナノチューブ構造体層を形成する対象は「仮基板」の語を用いている。

【0039】

さらに、前記転写工程で転写される対象である基体へは、必ずしも仮基板から直接、パターニングされた前記カーボンナノチューブ構造体層が転写される態様だけに限らず、パターニングされた前記カーボンナノチューブ構造体層を仮基板上から中間的な転写体（中間転写体）表面に一旦転写し、それを基体に再転写する場合も含まれる。

【0040】

前記仮基板として剛体（rigid）な基板を用い、前記基体として、可撓性ないし柔軟性を有する基板を用いた場合、当該応用例のカーボンナノチューブ構造体の製造方法は特に有効である。あるいは、転写工程において、中間転写体として可撓性ないし柔軟性を有する転写体に転写したのち、所望の表面形状を有する、もしくは変形（可撓性、弾性、折り曲げ等）する基体上にパターニングされたカーボンナノチューブ構造体層を転写してもよい。

【0041】

上記本発明の応用例は、前記架橋工程が、塗布後の前記溶液を硬化するために、前記仮基板表面に形成された前記カーボンナノチューブ構造体層を、前記仮基板の融点よりも低く、前記基体（中間転写体を用いる場合は当該中間転写体）の融点ないしガラス転移点以上で加熱する工程を含む場合に有効である。すなわち、カーボンナノチューブ構造体層を形成したい基体が、融点ないしガラス転移点の低い材料からなる場合でも、上記本発明の応用例を適用して、仮基板として融点の高いものを用いれば、該仮基板の融点よりも低く、前記基体の融点ないしガラス転移点以上の温度で前記架橋工程における加熱を施すことができ、適切に本発明のカーボンナノチューブ構造体を製造することができる。

【0042】

上記本発明の応用例は、前記パターニング工程として、前記仮基板表面における前記所望の形状以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望の形状にパターニングする工程を採用することができる。

**【0043】**

このとき特に、上記本発明の応用例は、前記パターンニング工程で照射するガス分子のラジカルまたはイオンに対して、前記基体（中間転写体を用いる場合は当該中間転写体）は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有する場合に有効である。すなわち、カーボンナノチューブ構造体層を形成したい基体が、前記パターンニング工程で行うドライエッチングに対して耐性を有しない材料からなる場合でも、上記本発明の応用例を適用して、仮基板としてドライエッチングに対して耐性を有する材料のものをを用いれば、ドライエッチングの操作を問題なく行うことができ、適切に本発明のカーボンナノチューブ構造体を製造することができる。

**【0044】**

さらに上記本発明の応用例は、前記パターンニング工程として、前記仮基板表面における前記所望の形状の領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、前記仮基板の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、を含むものとすることができる。

**【0045】**

このとき特に、上記本発明の応用例は、前記パターンニング工程で用いるエッチング液に対して、前記基体（中間転写体を用いる場合は当該中間転写体）は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有する場合に有効である。すなわち、カーボンナノチューブ構造体層を形成したい基体が、前記パターンニング工程で用いるエッチング液に対して耐性を有しない材料からなる場合でも、上記本発明の応用例を適用して、仮基板として前記エッチング液に対して耐性を有する材料のものをを用いれば、前記エッチング液を問題なく使用することができ、適切に本発明のカーボンナノチューブ構造体を製造することができる。

**【0046】**

さらに、上記本発明の応用例に用いる本発明のカーボンナノチューブ転写体は、仮基板の表面に、少なくともその一端がそれぞれ異なる前記カーボンナノチューブに結合された複数の官能基同士の化学結合により形成された架橋部位を介して、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層が担持されており、基体に対して所望の形状の前記カーボンナノチューブ構造体層を転写するためのカーボンナノチューブ転写体であって、前記基体に前記カーボンナノチューブ構造体層を転写した際に、前記仮基板が、前記基体から除去されることを特徴とする。

**【0047】**

カーボンナノチューブ構造体を製造するに際し、網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を仮基板表面に形成しておき、これを所望のデバイスに応じてパターンニングされた状態でデバイスの一部となる基体上に転写し、仮基板を除去することで、上記本発明のカーボンナノチューブ転写体を利用することができる。当該カーボンナノチューブ転写体を利用することで、架橋反応工程を基体表面で実施しなくとも容易にカーボンナノチューブ構造体を製造することが可能となる。あるいは、架橋された状態でカーボンナノチューブが仮基板上に担持されているので取り扱いも極めて容易である。

なお、前記仮基板を除去する方法としては、物理的な剥離、化学的に分解、焼失、熔融、昇華、溶解させる等の方法がある。

**【0048】**

また、本発明の応用例では、所望の形状にパターンニングする工程は、微細なパターンニングを必要とする場合には仮基板上で先に述べたエッチング等の方法によりパターンニングを予め行っておくことが好ましいが、その他の方法として、仮基板ごとカーボンナノチューブ構造体層を所望の形状に切断し、基体へ貼付け後、仮基板を除去する方法を採用することもできる。いずれの方法で得られたものであっても、カーボンナノチューブ同士が架橋して網目構造を形成しているため、相互の接続が確実に形成されるとともに、カーボンナノチューブの持つ強靱かつ柔軟な性質から、各種形状の基体の表面に転写する場合であっても、破断する危険性が低く、転写後もこれらの相互接続を良好なまま維持することがで

きる。

#### 【0049】

カーボンナノチューブ転写体を作製する場合、カーボンナノチューブ構造体層は仮基板上で架橋反応させて形成しても良いし、別の基板上で架橋反応させたものを、中間転写体上に転写し、この中間転写体を仮基板と見立てて、全体としてカーボンナノチューブ転写体とすることもできる。

本発明の転写体によれば、仮基板が可撓性ないし柔軟性を有する基板である場合、基体の表面形状が複雑であっても、カーボンナノチューブ構造体のパターンを転写することが可能となる。

#### 【0050】

また、本発明のカーボンナノチューブ構造体を製造するための溶液は、それぞれ官能基を有する複数のカーボンナノチューブと、異なる前記カーボンナノチューブの前記官能基同士を結合させる添加剤とを含むことを特徴とする。

本発明の溶液を用いることで、極めて取り扱い容易に網目状の均質なカーボンナノチューブ構造体を製造することが可能となる。

添加剤としては、縮合反応を利用する場合には縮合剤、置換反応を用いる場合には塩基が必須であり、酸化反応を用いる場合には酸化反応促進剤を用いることが望ましい。また、付加反応においては反応促進剤などは必ずしも必要ではない。なお、添加剤は、溶液中に予め混ぜておいても、使用直前に混ぜるようにしてもよい。

#### 【発明の効果】

#### 【0051】

本発明によれば、特性の均質なカーボンナノチューブ構造体を得ることができるため、カーボンナノチューブを用いたデバイス等を安定して製造することができるようになる。このため、得られたカーボンナノチューブ構造体をパターンニングや切断等の微細加工をしても、パターンあるいは領域ごとの特性のばらつきが低減され、均質なデバイスを製造できるようになる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0052】

以下、本発明をカーボンナノチューブ構造体とその製造方法とに分けて詳細に説明する。

#### 【カーボンナノチューブ構造体】

本発明のカーボンナノチューブ構造体は、複数のカーボンナノチューブが、少なくともその一端がそれぞれ異なるカーボンナノチューブに結合された複数の官能基同士の化学結合により形成された架橋部位を介して、相互に架橋した網目構造を構成することを特徴とするものである。

カーボンナノチューブ構造体を層状に形成する場合には、基体の表面には、カーボンナノチューブ構造体層以外の層が形成されていても構わない。また、その他電気配線や電子部品等が付加されても構わない。

#### 【0053】

#### <基体>

本発明において「基体」とは、カーボンナノチューブ構造体が形成される対象を言う。ここで「基体」とは、カーボンナノチューブ構造体を形成するために官能基で修飾されたカーボンナノチューブと必要な添加剤の混合液が供給される部材であり、型のように構造体の形成後に構造体と分離されるものであったり、基板としてカーボンナノチューブ構造体を用いたデバイスの一部を構成するものであってもよい。本発明において、基体は平板状のものに限定されるものではなく、球面状、曲面状、凹凸を有する形状、不定形状等あらゆる表面形状のものであっても構わない。

#### 【0054】

なお、カーボンナノチューブを層状に形成するときは、基体の形状に応じて、直接基体表面でカーボンナノチューブ構造体層をパターンニングすることができる場合と、パターンニ

ングされたカーボンナノチューブ構造体層を担持する基体ごと第2の基体に貼付けて利用する場合、あるいは、パターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層のみを転写する場合等がある。

#### 【0055】

基体の材質としては、特に限定されるものではなく、従来より電子デバイスの基板として用いられてきた各種材料（シリコンウエハー、酸化亜鉛基板等）は勿論、その他各種樹脂材料や無機材料を問題なく利用することができる。一般に表面が絶縁性の基板が用いられるが、形成されるカーボンナノチューブ構造体層の機能によっては、絶縁性のないもの（導体もしくは半導体）であっても構わない。

#### 【0056】

特に、本発明のカーボンナノチューブ構造体は、可撓性ないし柔軟性を有する基板を基体とした場合にも、後述する通り容易に製造することができ、しかも表面に形成されたカーボンナノチューブ構造体層が架橋構造を有しているため、当該基板を曲げ変形しても、表面のカーボンナノチューブ構造体層が破断する危険性が少なく、変形によるデバイスの性能劣化が低減される。特にカーボンナノチューブ構造体としては、官能基同士が化学結合しているため、構造体の特性が均質にできる。可撓性ないし柔軟性を有する基板の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド等の各種樹脂を挙げることができる。

#### 【0057】

##### <カーボンナノチューブ構造体層>

本発明において「カーボンナノチューブ構造体層」とは、複数のカーボンナノチューブが、少なくともその一端がそれぞれ異なるカーボンナノチューブに結合された複数の官能基同士の化学結合により形成された架橋部位を介して、相互に化学結合した網目構造を構成する層である。官能基同士の化学結合を介して相互に架橋した網目構造を構成するようにカーボンナノチューブの層を形成することができれば、当該カーボンナノチューブ構造体層は如何なる方法で形成されたものであっても構わないが、後述する本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法により製造されたものであることが、容易に製造可能であるとともに、低コストでしかも高性能なカーボンナノチューブ構造体を得ることができ、しかも特性の均一化や制御が容易である。

#### 【0058】

後述する本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法により製造された本発明のカーボンナノチューブ構造体として用いられる前記カーボンナノチューブ構造体層は、官能基を有するカーボンナノチューブと、必要に応じて添加される、官能基を化学結合させる添加剤を含む溶液（架橋塗布液）を硬化させることにより、カーボンナノチューブが有する官能基同士が反応して架橋部位が形成されてなるものである。

以下、当該製造方法による例を挙げて、本発明のカーボンナノチューブ構造体における前記カーボンナノチューブ構造体層について説明する。

#### 【0059】

##### （カーボンナノチューブ）

本発明において、主要な構成要素であるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブでも、二層以上の多層カーボンナノチューブでも構わない。いずれのカーボンナノチューブを用いるか、あるいは双方を混合するかは、カーボンナノチューブ構造体の用途により、あるいはコストを考慮して、適宜、選択すればよい。

#### 【0060】

また、単層カーボンナノチューブの変種であるカーボンナノホーン（一方の端部から他方の端部まで連続的に拡張しているホーン型のもの）、カーボンナノコイル（全体としてスパイラル状をしているコイル型のもの）、カーボンナノビーズ（中心にチューブを有し、これがアモルファスカーボン等からなる球状のビーズを貫通した形状のもの）、カップスタック型ナノチューブ、カーボンナノホーンやアモルファスカーボンで外周を覆われたカーボンナノチューブ等、厳密にチューブ形状をしていないものも、本発明においてカー

ボンナノチューブとして用いることができる。

【0061】

さらに、カーボンナノチューブ中に金属等が内包されている金属内包ナノチューブ、フラーレンまたは金属内包フラーレンがカーボンナノチューブ中に内包されるピーポッドナノチューブ等、何らかの物質をカーボンナノチューブ中に内包したカーボンナノチューブも、本発明においてカーボンナノチューブとして用いることができる。

【0062】

以上のように、本発明においては、一般的なカーボンナノチューブのほか、その変種や、種々の修飾が為されたカーボンナノチューブ等、いずれの形態のカーボンナノチューブでも、その反応性から見て問題なく使用することができる。したがって、本発明における「カーボンナノチューブ」には、これらのものが全て、その概念に含まれる。

【0063】

これらカーボンナノチューブの合成は、従来から公知のアーク放電法、レーザーアブレーション法、CVD法のいずれの方法によっても行うことができ、本発明においては制限されない。これらのうち、高純度なカーボンナノチューブが合成できるとの観点からは、磁場中でのアーク放電法が好ましい。

【0064】

用いられるカーボンナノチューブの直径としては、0.3 nm以上100 nm以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの直径が、当該範囲を超えると、合成が困難であり、コストの点で好ましくない。カーボンナノチューブの直径のより好ましい上限としては、30 nm以下である。

【0065】

一方、一般的にカーボンナノチューブの直径の下限としては、その構造から見て、0.3 nm程度であるが、あまりに細すぎると合成時の収率が低くなる点で好ましくない場合もあるため、1 nm以上とすることがより好ましく、10 nm以上とすることがさらに好ましい。

【0066】

用いられるカーボンナノチューブの長さとしては、0.1  $\mu$ m以上100  $\mu$ m以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの長さが、当該範囲を超えると、合成が困難、もしくは、合成に特殊な方法が必要となりコストの点で好ましくなく、当該範囲未満であると、一本のカーボンナノチューブにおける架橋結合点数が少なくなる点で好ましくない。カーボンナノチューブの長さの上限としては、10  $\mu$ m以下であることがより好ましく、下限としては、1  $\mu$ m以上であることがより好ましい。

【0067】

前記架橋塗布液におけるカーボンナノチューブの含有量としては、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、有する官能基の種類・量、縮合剤の種類・量、溶剤やその他添加剤の有無・種類・量、等により一概には言えず、硬化後良好な塗布膜が形成される程度に高濃度であることが望まれるが、塗布適性が低下するので、あまり高くし過ぎないことが望ましい。

【0068】

また、具体的なカーボンナノチューブの割合としては、既述の如く一概には言えないが、官能基の質量は含めないで、塗料全量に対し0.01～10 g/l程度の範囲から選択され、0.1～5 g/l程度の範囲が好ましく、0.5～1.5 g/l程度の範囲がより好ましい。

【0069】

使用しようとするカーボンナノチューブの純度が高く無い場合には、架橋塗布液の調製前に、予め精製して、純度を高めておくことが望ましい。本発明においてこの純度は、高ければ高いほど好ましいが、具体的には90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。純度が低いと、不純物であるアモルファスカーボンやタール等の炭素生成物に結合したカルボン酸等の官能基が結合し、カーボンナノチューブ間の架橋

距離が変動してしまい、所望の特性を得られない場合があるためである。カーボンナノチューブの精製方法に特に制限はなく、従来公知の方法をいずれも採用することができる。

#### 【0070】

(官能基)

本発明において、カーボンナノチューブが有する官能基としては、カーボンナノチューブに化学的に付加させることができ、かつ、何らかの添加剤により官能基同士を反応させるものであれば、特に制限されず、如何なる官能基であっても選択することができる。具体的な官能基としては、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COX}$ 、 $-\text{MgX}$ 、 $-\text{X}$  (以上、 $\text{X}$ はハロゲン)、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}'\text{CHOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COSH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SiR}'_3$  (以上、 $\text{R}$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}'$ は、それぞれ独立に、置換または未置換の炭化水素基)等の基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0071】

このうち、縮合反応では $-\text{COOR}$  ( $\text{R}$ は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COX}$  ( $\text{X}$ はハロゲン原子)、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{NH}_2$ から選ばれる少なくとも一つ、置換反応では $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{X}$  ( $\text{X}$ はハロゲン原子)、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ および $-\text{OSO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3$ から選ばれる少なくとも一つ、付加反応では $-\text{OH}$ 、および $-\text{NCO}$ から選ばれる少なくとも一つ、酸化反応では $-\text{SH}$ が好ましい。

#### 【0072】

また、これらの官能基を一部に含む分子をカーボンナノチューブに結合させ、先に列挙した好ましい官能基部分で化学結合させることも可能である。この場合においても、カーボンナノチューブに結合させる分子量の大きい官能基は意図したように結合されているので、架橋部位の長さは制御可能となる。

#### 【0073】

官能基の導入量としては、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、官能基の種類、カーボンナノチューブ構造体の用途等により異なり、一概には言えないが、1本のカーボンナノチューブに2以上の官能基が付加する程度の量とすることが、なお、カーボンナノチューブへの官能基の導入方法については、後述の「カーボンナノチューブ構造体の製造方法」の項において説明する。

得られる架橋体の強度、すなわち塗布膜の強度の観点から好ましい。

#### 【0074】

(添加剤)

前記架橋塗布液において添加される添加剤はカーボンナノチューブの有する前記官能基同士を反応させるものであればいずれも用いることができる。換言すれば、前記官能基の種類および反応の種類によって、選択し得る添加剤の種類は、ある程度限定されてくる。また、これらの組み合わせにより、その反応による硬化条件(加熱、紫外線照射、可視光照射、自然硬化等)も、自ずと定まってくる。

#### 【0075】

(縮合剤)

具体的に好ましい前記添加剤としては、縮合剤としては酸触媒、脱水縮合剤、たとえば硫酸、 $\text{N}-\text{エチル}-\text{N}'-(3-ジメチルアミノプロピル)$ カルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミドを挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも1つの縮合剤を選択することが好ましく、その場合、前記官能基として、選択された縮合剤により官能基同士が反応を起こし得るものを選択する。

#### 【0076】

(塩基)

前記架橋塗布液において置換反応に必須成分である塩基はヒドロキシル基の酸性度に応じて任意の塩基を選択すればよい。

具体的に好ましい前記塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ピリジン、ナトリウムエトキシド等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも

1つの塩基を選択することが好ましくその場合、前記官能基として、選択された塩基により官能基同士が置換反応を起こし得るものを選択する。

## 【0077】

特に、既述の好ましい前記官能基として例示された群より、それぞれ少なくとも2つの官能基が相互に反応を起こし得る組み合わせとなるように選択することが好ましい。下記表1に、カーボンナノチューブの有する官能基と、それに対応した反応名を列挙する。付加反応については、必ずしも添加剤は必要としない。酸化反応についても、必ずしも添加剤は必要ないが、酸化反応促進剤を添加する方が好ましい。具体的には、ヨウ素を挙げることができる。

## 【0078】

【表1】

結合部位	カーボンナノチューブが有する官能基 (A)	カーボンナノチューブが有する官能基 (B)	反応
-COOCO-	-COOH	-	脱水縮合
-S-S-	-SH	-	酸化反応
-O-	-OH	-	脱水縮合
-NH-CO-	-COOH	-NH <sub>2</sub>	脱水縮合
-COO-	-COOH	-OH	脱水縮合
-COO-	-COOR	-OH	脱水縮合
-COO-	-COX	-OH	脱水縮合
-CH=N-	-CHO	-NH <sub>2</sub>	脱水縮合
-NH-	-NH <sub>2</sub>	-X	置換反応
-S-	-SH	-X	置換反応
-O-	-OH	-X	置換反応
-O-	-OH	-OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	置換反応
-O-	-OH	-OSO <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>3</sub>	置換反応
-NH-COO-	-OH	-N=C=O	付加反応

※ Rは置換または未置換の炭化水素基

Xはハロゲン

## 【0079】

前記架橋塗布液における添加剤の含有量としては、添加剤の種類は勿論、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、有する官能基の種類・量、溶剤やその他添加剤の有無・種類・量、等により一概には言えない。

**【0080】**

(その他の添加剤)

前記架橋塗布液においては、溶剤、粘度調整剤、分散剤、架橋促進剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。使用可能な溶剤としては、特に制限は無く、用いる添加剤の種類に応じて選択すればよい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、ベンゼン、アセトン、クロロホルム、塩化メチレン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジメチルホルムアミド等の有機溶剤や水、酸水溶液、アルカリ水溶液等が挙げられる。かかる溶剤の添加量としては、塗布適性を考慮して適宜設定すればよいが、特に制限は無い。

**【0081】**

粘度調整剤も、前記縮合剤のみでは塗布適性が十分で無い場合に添加する。使用可能な溶剤としては、特に制限は無く、用いる添加剤の種類に応じて選択すればよい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、ベンゼン、アセトン、クロロホルム、塩化メチレン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、THF等が挙げられる。

**【0082】**

これら粘度調整剤の中には、その添加量によっては溶剤としての機能を有するものがあるが、両者を明確に区別することに意義は無い。かかる粘度調整剤の添加量としては、塗布適性を考慮して適宜設定すればよいが、特に制限は無い。

**【0083】**

分散剤は、塗料液中でのカーボンナノチューブないし添加剤の分散安定性を保持するために添加するものであり、従来公知の各種界面活性剤、水溶性有機溶剤、水、酸水溶液やアルカリ水溶液等が使用できる。ただし、本発明の塗料の成分は、それ自体分散安定性が高いため、分散剤は必ずしも必要ではない。また、形成後の塗布膜の用途によっては、塗布膜に分散剤等の不純物が含まれないことが望まれる場合もあり、その場合には勿論、分散剤は、添加しないか、極力少ない量のみしか添加しない。

**【0084】**

(架橋塗布液の調製方法)

次に、架橋塗布液の調製方法について説明する。

前記架橋塗布液は、官能基を有するカーボンナノチューブに、前記官能基同士を化学結合させる添加剤を混合することで調製される (混合工程)。当該混合工程に先立ち、カーボンナノチューブに官能基を導入する付加工程を含んでもよい。

**【0085】**

官能基を有するカーボンナノチューブを出発原料とすれば、混合工程の操作のみを行えばよいし、通常のカーボンナノチューブそのものを出発原料とすれば、付加工程から操作を行えばよい。

前記付加工程は、カーボンナノチューブに所望の官能基を導入する工程である。官能基の種類によって導入方法が異なり、一概には言えない。直接的に所望の官能基を付加させてもよいが、一旦、付加が容易な官能基を導入した上で、その官能基ないしその一部を置換したり、その官能基に他の官能基を付加させたり等の操作を行い、目的の官能基としても構わない。

また、カーボンナノチューブにメカノケミカルな力を与えて、カーボンナノチューブ表面のグラフェンシートをごく一部破壊ないし変性させて、そこに各種官能基を導入する方法もある。

**【0086】**

また、製造時点から表面に欠陥を多く有する、カップスタック型のカーボンナノチューブや気相成長法により生成されるカーボンナノチューブを用いると、官能基を比較的容易に導入できる。しかし、グラフェンシート構造が完全である方が、カーボンナノチューブの特性を有効に得られるとともに、特性もコントロールしやすいため、マルチウォールカ

ーボンナノチューブを用いて、最外層に適度な欠陥を形成して官能基を結合し架橋させる一方で、構造欠陥の少ない内層をカーボンナノチューブの特性を発揮させる層として利用することが特に好ましい。

#### 【0087】

付加工程の操作としては、特に制限は無く、公知のあらゆる方法を用いて構わない。その他、特許文献1に各種方法が記載されており、目的に応じて、本発明においても利用することができる。

前記官能基の中でも、特に好適な-COOHを導入する方法について説明する。

#### 【0088】

カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入するには、酸化作用を有する酸とともに還流すればよい。この操作は比較的容易であり、しかも反応性に富むカルボキシル基を付加することができるため、好ましい。当該操作について、簡単に説明する。

#### 【0089】

酸化作用を有する酸としては、濃硝酸、過酸化水素水、硫酸と硝酸の混合液、王水等が挙げられる。特に濃硝酸を用いる場合には、その濃度としては、5質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。

#### 【0090】

還流は、常法にて行えばよいが、その温度としては、使用する酸の沸点付近が好ましい。例えば、濃硝酸では120～130℃の範囲が好ましい。また、還流の時間としては、30分～20時間の範囲が好ましく、1時間～8時間の範囲がより好ましい。

#### 【0091】

還流の後の反応液には、カルボキシル基が付加したカーボンナノチューブ（カーボンナノチューブカルボン酸）が生成しており、室温まで冷却し、必要に応じて分離操作ないし洗浄を行うことで、目的のカーボンナノチューブカルボン酸（官能基として-COOHを有するカーボンナノチューブ）が得られる。

#### 【0092】

前記混合工程は、官能基（-COOH）を有するカーボンナノチューブに、前記官能基同士を脱水縮合させる縮合剤を混合し、架橋塗布液を調製する工程である。混合工程においては、官能基を有するカーボンナノチューブおよび縮合剤のほか、既述の〔カーボンナノチューブ構造体〕の項で説明したその他の成分も混合する。そして、好ましくは、塗布適性を考慮して溶剤や粘度調整剤の添加量を調整することで、塗布直前の架橋塗布液を調製する。

#### 【0093】

混合に際しては、単にスパチュラで攪拌したり、攪拌羽式の攪拌機、マグネチックスターラーあるいは攪拌ポンプで攪拌するのみでも構わないが、より均一にカーボンナノチューブを分散させて、保存安定性を高めたり、カーボンナノチューブの架橋による網目構造を全体にくまなく張り巡らせるには、超音波分散機やホモジナイザーなどで強力に分散させても構わない。ただし、ホモジナイザーなどのように、攪拌のせん断力の強い攪拌装置を用いる場合、含まれるカーボンナノチューブを切断してしまったり、傷付けてしまったりする虞があるので、極短い時間行えばよい。

#### 【0094】

以上説明した架橋塗布液を、前記基体の表面に対して供給あるいは塗布し、硬化することにより、カーボンナノチューブ構造体層が形成される。塗布方法や硬化方法は、後述の〔カーボンナノチューブ構造体の製造方法〕の項で詳述する。

#### 【0095】

本発明におけるカーボンナノチューブ構造体層は、カーボンナノチューブが、少なくともその一端がそれぞれ異なるカーボンナノチューブに結合された複数の官能基同士の化学結合により形成された架橋部位を介して、ネットワーク化された状態となっている。詳しくは、該カーボンナノチューブ構造体層は、マトリックス状に縮合したものとなり、カーボンナノチューブ同士が架橋部分を介して接続しており、電子やホールの高い伝送特性と

いったカーボンナノチューブ自身が有する特徴を存分に発揮することができる。すなわち、当該カーボンナノチューブ構造体層は、カーボンナノチューブ相互が緊密に接続しており、しかも他の結着剤等を含まないことから、実質的にカーボンナノチューブのみからなるため、カーボンナノチューブが有する本来の特性を利用できるようになる。

#### 【0096】

本発明におけるカーボンナノチューブ構造体層の厚みとしては、用途に応じて、極薄いものから厚めのものまで、幅広く選択することができる。使用する前記架橋塗布液中のカーボンナノチューブの含有量を下げ（単純には、薄めることにより粘度を下げ）、これを薄膜状に塗布すれば極薄い塗布膜となり、同様にカーボンナノチューブの含有量を上げれば厚めの塗布膜となる。さらに、塗布を繰返せば、より一層厚膜の塗布膜を得ることもできる。極薄い塗布膜としては、10 nm程度の厚みから十分に可能であり、重ね塗りにより上限無く厚い塗布膜を形成することが可能である。一回の塗布で可能な厚膜としては、2  $\mu$ m程度である。また、含有量などを調整した架橋塗布液を型に注入し、結合させることで所望の形状にすることも可能である。

#### 【0097】

前記カーボンナノチューブ構造体層において、前記カーボンナノチューブ同士が架橋する部位、すなわち、前記カーボンナノチューブが有する前記官能基同士の反応による架橋部位は、前記官能基の反応後の結合体で連結した架橋構造となっている。

#### 【0098】

官能基同士を反応させて架橋部位を形成しているため、カーボンナノチューブ構造体中のカーボンナノチューブの実質的な密度を高めることができる。さらに官能基のサイズを小さくすれば、電気的にも物理的にも極めて近接した状態に、カーボンナノチューブ相互の間隔を構成することができ、カーボンナノチューブ単体の特性を引き出しやすくなる。ナノチューブ構造体層におけるカーボンナノチューブ同士が架橋する架橋部位が、官能基の化学結合であるため、構造体が主として同一の架橋構造となる。なお、ここで言う「主として同一」とは、架橋部位の全てが同一の架橋構造となる場合は勿論のこと、架橋部位全体に対して官能基同士の化学結合による架橋構造が、主体的となる場合も含む概念とする。

#### 【0099】

このように、カーボンナノチューブ同士が架橋する架橋部位が、主として同一の架橋構造のカーボンナノチューブ構造体層であれば、カーボンナノチューブの均一なネットワークを所望の状態に形成することができ、電気的ないし物理的特性を、均質で良好、さらには期待した特性もしくは高い再現性をもって構成することができる。

#### 【0100】

以上説明したように、本発明のカーボンナノチューブ構造体は、カーボンナノチューブ構造体層が、複数のカーボンナノチューブが複数の架橋部位を介して網目構造の状態となった状態で形成されているので、単なるカーボンナノチューブの分散膜のように、カーボンナノチューブ同士の接触状態並びに配置状態が不安定になることがなく、特性が均質なカーボンのチューブ構造体を実現できる。さらに、カーボンナノチューブ構造体層のパターン形成の自由度も高いので、構造体として多様な形状とすることができ、多様な用途に用いることができる。

#### 【0101】

なお、パターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層の上層として、保護層やその他の各種機能層を設けることもできる。前記カーボンナノチューブ構造体層の上層として、保護層を設けることにより、架橋したカーボンナノチューブのネットワークであるカーボンナノチューブ構造体層をより強固に基体表面に保持し、外力から保護することができる。この保護層には、[カーボンナノチューブ構造体の製造方法]の項にて説明するレジスト層を、そのまま除去せずに残して、利用することもできる。勿論、前記所望の形状に応じたパターン以外の領域も含めて全面をカバーする保護層を新たに設けることも有効である。かかる保護層を構成する材料としては、従来公知の各種樹脂材料や無機材料を問題

なく、目的に応じて用いることができる。

#### 【0102】

さらに、前記カーボンナノチューブ構造体層を、何らかの機能層を介して積層することもできる。前記機能層として絶縁層を形成し、各カーボンナノチューブ構造体層のパターンを適切なものとし、それらカーボンナノチューブ構造体層を層間で適直接続することにより、高集積されたデバイスを作製することも可能である。この際の層間の接続には、別途カーボンナノチューブ構造体層を設けても、他のカーボンナノチューブを用いてそれ自体を配線としても、金属膜を用いる等全く他の方法による配線としても構わない。

#### 【0103】

また、既述の通り、前記基体を可撓性ないし柔軟性を有する基板とすることもできる。前記基体を可撓性ないし柔軟性を有する基板とすることで、構造体全体としてのフレキシビリティが向上し、設置場所等の使用環境の自由度が格段に広がる。

#### 【0104】

また、このような可撓性ないし柔軟性を有する基板を用いたカーボンナノチューブ構造体を用いて装置を構成する場合には、装置における多様な配置や形状に適応するので高い実装性を持ったカーボンナノチューブ構造体として利用することが可能となる。

#### 【0105】

以上説明した本発明のカーボンナノチューブ構造体の具体的な形状等は、次の「カーボンナノチューブ構造体の製造方法」の項や実施例の項で明らかにする。勿論、後述する構成はあくまでも例示であり、本発明のカーボンナノチューブ構造体の具体的な態様は、これらに限定されるものではない。

#### 【0106】

〔カーボンナノチューブ構造体の製造方法〕

本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法は、上記本発明のカーボンナノチューブ構造体を製造するのに適した方法である。具体的には、(A) 基体の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、および、必要に応じて、前記官能基同士を結合させる添加剤を含む溶液（架橋塗布液）を供給する供給工程と、(B) 官能基同士を結合させて、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する架橋工程とを含む。

さらに、(C) 前記カーボンナノチューブ構造体層を所望の形状に応じたパターンにパターニングするパターニング工程等、他の工程を含めてもよい。

#### 【0107】

##### (A) 供給工程

本発明において、「供給工程」とは、前記基体の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、および、必要に応じて、前記官能基を結合させる添加剤を含む溶液（架橋塗布液）を供給する工程である。なお、供給工程で前記架橋塗布液を供給すべき領域は、前記所望の領域を全て含んでさえいればよく、前記基体の表面の全面に供給しなければならないわけではない。

#### 【0108】

当該供給方法に制限はなく、架橋塗布液を流し込んだり、液滴を垂らしたり、カーボンナノチューブ構造体を層状に形成する場合には、それをスキージで塗り広げたりする方法から、一般的な塗布方法まで、幅広くいずれの方法も採用することができる。一般的な塗布方法としては、スピコート法、ワイヤーバーコート法、キャストコート法、ロールコート法、刷毛塗り法、浸漬塗布法、スプレー塗布法、カーテンコート法等が挙げられる。

なお、基体、官能基を有するカーボンナノチューブ、添加剤並びに架橋塗布液の内容については、「カーボンナノチューブ構造体」の項で説明した通りである。

#### 【0109】

##### (B) 架橋工程

本発明において、「架橋工程」とは、供給後の前記架橋塗布液を、少なくとも一部がカーボンナノチューブに結合した官能基同士を結合させることで硬化して、前記複数のカー

ボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する工程である。なお、架橋工程で前記架橋塗布液を硬化して、カーボンナノチューブ構造体層を形成すべき領域は、前記所望の領域を全て含んでさえいればよく、前記基体の表面に供給された前記架橋塗布液を全て硬化しなければならないわけではない。

#### 【0110】

架橋工程における操作は、結合させる前記官能基の組み合わせに応じて、自ずと決まってくる。例えば、前掲の表1に示す通りである。熱硬化性の組み合わせであれば、各種ヒータ等により加熱すればよいし、紫外線硬化性の組み合わせであれば、紫外線ランプで照射したり、日光下に放置しておけばよい。勿論、自然硬化性の組み合わせであれば、そのまま放置しておけば十分であり、この「放置」も本発明における架橋工程で行われ得るひとつの操作と解される。

#### 【0111】

官能基-COOHが付加したカーボンナノチューブ同士の縮合の場合には、加熱による硬化(脱水縮合反応によるポリエステル化)が行われる。そして、かかる反応が複数多元的に進行し、カーボンナノチューブが架橋していき、最終的にカーボンナノチューブが相互に接続してネットワーク状となったカーボンナノチューブ構造体層が形成される。

#### 【0112】

上記の組み合わせの場合に好ましい条件について例示すると、加熱温度としては、具体的には50～500℃の範囲が好ましく、150～200℃の範囲がより好ましい。また、この組み合わせにおける加熱時間としては、具体的には1分～10時間の範囲が好ましく、1～2時間の範囲がより好ましい。

#### 【0113】

##### (C) パターニング工程

本発明において、「パターニング工程」とは、前記カーボンナノチューブ構造体層を所望の形状に応じたパターンにパターニングする工程である。図2(e)に、当該(C)パターニング工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。パターニング工程の操作に特に制限はないが、好適なものとして、以下(C-A)および(C-B)の2つの態様を挙げることができる。

#### 【0114】

##### (C-A)

前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望の形状に応じたパターンにパターニングする工程である態様。

#### 【0115】

ドライエッチングを行うことで、前記所望の形状に応じたパターンにパターニングするということは、結局は、前記基体表面における前記パターン以外の領域の前記カーボンナノチューブ構造体層に、ラジカル等を照射することを意味する。そして、その手法としては、直接前記パターン以外の領域の前記カーボンナノチューブ構造体層にラジカル等を照射する方式(C-A-1)と、前記パターン以外の領域をレジスト層で被覆した上で、前記基体表面(勿論、前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が形成された側)の全面にラジカル等を照射する方式(C-A-2)が挙げられる。

#### 【0116】

##### (C-A-1)

直接前記パターン以外の領域の前記カーボンナノチューブ構造体層にラジカル等を照射する方式とは、詳しくは、本パターニング工程が、前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ガス分子のイオンをイオンビームにより選択的に照射することで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望の形状に応じたパターンにパターニングする態様である。

## 【0117】

イオンビームによれば、数 nm オーダー程度の緻密さで、選択的にガス分子のイオンを照射することができ、所望の形状に応じたパターンのパターンニングが一度の操作で容易にできる点で好ましい。

## 【0118】

選択可能なガス種としては、酸素、アルゴン、窒素、二酸化炭素、六フッ化硫黄等が挙げられるが、本発明においては特に酸素が好ましい。

イオンビームとは、真空中ガス分子に電圧をかけることで加速させイオン化し、ビームとして照射する方式であり、エッチングの対象とする物質および照射精度は、使用するガスの種類により変更することができる。

## 【0119】

## (C-A-2)

前記パターン以外の領域をレジスト層で被覆した上で、前記基体表面の全面にラジカル等を照射する方式とは、詳しくは、本パターンニング工程が、

前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程 (C-A-2-1) と、

前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行うことで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程 (C-A-2-2) と、  
を含む態様であり、除去工程に引き続いてさらに、

レジスト層形成工程で設けられた前記レジスト層を剥離するレジスト層剥離工程 (C-A-2-3) を含む場合もある。

## 【0120】

## (C-A-2-1) レジスト層形成工程

レジスト層形成工程では、前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設ける。当該工程は、一般にフォトリソグラフィプロセスと称されるプロセスに従って為されるものであり、前記所望の形状に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に直接レジスト層を設けるのではなく、図 2 (b) に示されるように一旦基体 12 のカーボンナノチューブ構造体層 14 が形成された表面全面にレジスト層 16 を形成し、前記所望の形状に応じたパターンの領域を露光して、その後、現像することで露光部以外の部位が除去され、最終的に前記所望の形状に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上にレジスト層が設けられた状態となる。

## 【0121】

図 2 (c) に、当該 (C-A-2-1) レジスト層形成工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。なお、レジストの種類によっては、露光部以外が現像により除去され、非露光部が残存する構成の場合もある。

レジスト層の形成方法は、従来公知の方法で行えばよい。具体的には、レジスト剤を基板上にスピンコーター等を使用して塗布し、加熱することでレジスト層を形成させる。

## 【0122】

レジスト層 16 の形成に用いる材料 (レジスト剤) としては、特に制限されず、従来よりレジストの材料として用いられている各種材料をそのまま用いることができる。中でも樹脂により形成する (樹脂層とする) ことが好ましい。カーボンナノチューブ構造体層 14 は、網目状にネットワークが形成されており、多孔性の構造体であるため、例えば金属蒸着膜の様にごく表面にのみ膜が形成され孔内部まで十分に浸透しない材料によりレジスト層 16 を形成すると、プラズマ等を照射した際にカーボンナノチューブが十分に封止された状態 (プラズマ等に晒されない状態) にできない。そのため、プラズマ等が孔部を通過してレジスト層 16 の下層のカーボンナノチューブ構造体層 14 まで侵食し、プラズマ等の回り込みにより残留するカーボンナノチューブ構造体層 14 の外形が小さくなってしまふ場合がある。この小形化を加味して、レジスト層 16 の外形 (面積) を、前記所望の

形状に応じたパターンに比して十分に大きくする手法も考えられるが、この場合はパターン同士の間隔を広くとらざるをえず、密にパターンを形成できなくなる。

#### 【0123】

これに対して、レジスト層 16 の材料として樹脂を用いることで、当該樹脂を孔内部まで浸透させることができ、プラズマ等に晒されるカーボンナノチューブを減少させることができ、結果としてカーボンナノチューブ構造体層 14 の高密度なパターンニングが可能となる。

#### 【0124】

当該樹脂層を主として構成する樹脂材料としては、ノボラック樹脂、ポリメチルメタクリレート、およびこれらの樹脂の混合物等を挙げることができるが、勿論これらに限定されるものではない。

#### 【0125】

レジスト層を形成するためのレジスト材料は、上記樹脂材料あるいはその前駆体と感光材料等の混合物であり、本発明では従来公知のあらゆるレジスト材料を使用しても差し支えない。例えば、東京応化工業製 OFPR800、長瀬産業製 NPR9710 等を例示することができる。

#### 【0126】

レジスト層 16 への露光（レジスト材料が熱硬化性の場合には加熱。その他レジスト材料の種類により適宜選択。）および現像の操作ないし条件（例えば、光源波長、露光強度、露光時間、露光量、露光時の環境条件、現像方法、現像液の種類・濃度、現像時間、現像温度、前処理や後処理の内容等）は、使用するレジスト材料に応じて、適宜選択する。市販されているレジスト材料を用いたのであれば、当該レジスト材料の取扱説明書の方法に従えばよい。一般的には、取り扱いの便宜から、紫外光を用いて前記所望の形状に応じたパターン様に露光し、アルカリ現像液により現像する。そして水洗で現像液を洗い流し、乾燥してフォトリソグラフィプロセスが完了する。

#### 【0127】

##### （C-A-2-2）除去工程

除去工程では、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行うことで、前記領域以外の領域で表出している（図 2（c）を参照。カーボンナノチューブ構造体層 14 は、レジスト層 16 が除去された部分から表出している。）カーボンナノチューブ構造体層を除去する。図 2（d）に、当該（C-A-2-2）除去工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。

#### 【0128】

除去工程の操作は、一般にドライエッチングと称される方法全般を含み、方式としては、リアクティブイオン方式などがある。既述の（C-A-1）のイオンビームを用いる方式もドライエッチングに含まれる。

選択可能なガス種やその他装置および操作環境等は（C-A-1）の項で述べた通りである。

#### 【0129】

ドライエッチングで一般的に選択可能なガス種としては、酸素、アルゴン、フッ素系ガス（フロン、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$  等）等が挙げられるが、本発明においては特に酸素が好ましい。酸素ラジカルを用いると、除去するカーボンナノチューブ構造体層 14 のカーボンナノチューブを酸化させ（燃焼させ）、二酸化炭素化することができ、残存物の発生による影響がなく、また正確なパターンニングをすることが可能となる。

#### 【0130】

ガス種として酸素を選択する場合には、酸素分子に紫外線を照射することにより、酸素ラジカルを発生させ、これを利用することができる。この方式で酸素ラジカルを生ずる装置が、UV アッシャーとの商品名で市販されており、容易に入手することができる。

#### 【0131】

##### （C-A-2-3）レジスト層剥離工程

本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法は、以上の（C-A-2-2）除去工程までの操作が完了した段階で終了とすることもでき、それでも本発明のカーボンナノチューブ構造体の一態様（図2（d）に示される態様）のものを得ることができる。しかし、レジスト層16を除去したい場合には、上記除去工程に引き続いてさらに、レジスト層形成工程で設けられたレジスト層16を剥離するレジスト層剥離工程の操作を施すことが必要となる。図2（e）に、当該（C-A-2-3）レジスト層剥離工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。

#### 【0132】

レジスト層剥離工程の操作は、レジスト層16の形成に用いた材料に応じて選択すればよい。市販されているレジスト材料を用いたのであれば、当該レジスト材料の取扱説明書の方法に従えばよい。レジスト層16が樹脂層である場合には、一般的には、当該樹脂層を溶解し得る有機溶剤に接液することにより除去する。

#### 【0133】

##### （C-B）

前記基体表面における前記所望の形状に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、を含む工程である態様。

この態様は、一般的にウェットエッチング（薬液＝エッチング液を使用して任意の部分を取り除く方法）と称される方法である。

#### 【0134】

レジスト層形成工程の詳細については、エッチング液に耐性を有するレジスト材料を用いることが望まれること以外は、既述の（C-A-2-1）レジスト層形成工程と同様である。除去工程に引き続いてレジスト層剥離工程の操作を施しても構わないこと、およびその詳細については、（C-A-2-3）レジスト層剥離工程に記載された内容と同様である。そのため、これらについては、その詳細な説明は割愛する。

#### 【0135】

図2（c）を参照して説明すれば、除去工程においては、基体12のカーボンナノチューブ構造体層14およびレジスト層16が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層14を除去する。

ここで、本発明において「接液」とは、対象物を液体に接触させる行為全てを含む概念であり、浸漬、スプレー、流し掛け等、いずれの方法で液体に対象物を接触させても構わない。

#### 【0136】

エッチング液は、一般に酸あるいはアルカリであり、どのような種類のエッチング液を選択すればよいかは、レジスト層16を構成するレジスト材料やカーボンナノチューブ構造体層14におけるカーボンナノチューブ相互間の架橋構造等により決まってくる。できる限りレジスト層16を侵しにくく、カーボンナノチューブ構造体層14を除去しやすい材料を選択することが望ましい。

#### 【0137】

ただし、エッチング液の温度や濃度、および接液時間を適切に制御することで、レジスト層16が完全に消滅してしまう前に、元々表出しているカーボンナノチューブ構造体層14を除去することが可能であれば、レジスト層16を侵してしまうような種類のエッチング液を選択しても構わない。

#### 【0138】

##### （D）その他の工程

以上の各工程を経ることで、本発明のカーボンナノチューブ構造体を製造することができるが、本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法においては、その他の工程を含

めることもできる。

#### 【0139】

例えば、前記塗布工程に先立ち、前記基体の表面を予め処理する表面処理工程を設けるのも好適である。表面処理工程は、例えば、塗布される架橋塗布液の吸着性を高めるため、上層として形成されるカーボンナノチューブ構造体層と基体表面との接着性を高めるため、基体表面を清浄化するため、基体表面の電気伝導度を調整するため、等の目的で行われる。

#### 【0140】

架橋塗布液の吸着性を高める目的で行われる表面処理工程としては、例えば、シランカップリング剤（例えば、アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン等）による処理が挙げられる。中でもアミノプロピルトリエトキシシランによる表面処理は、広く行われており、本発明における表面処理工程でも好適である。アミノプロピルトリエトキシシランによる表面処理は、例えば、Y.L. Lyubchenko et al., Nucleic Acids Research, 1993, vol. 21, p. 1117-1123等の文献に見られるように、従来よりDNAのAFM観察において基板に使うマイカの表面処理に用いられている。

#### 【0141】

カーボンナノチューブ構造体層自体を2層以上積層する場合には、上記本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法による操作を、2回以上繰り返せばよい。カーボンナノチューブ構造体層の層間に誘電体層や絶縁層等の中間層を設ける場合には、これらの層を形成するための工程を挟んで、上記本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法による操作を繰り返せばよい。

#### 【0142】

また、保護層や電極層等その他の層を別途積層する場合には、これらの層を形成するための工程が必要となる。これら各層は、その目的に応じた材料・方法を従来公知の方法から選択して、あるいは、本発明のために新たに開発した物ないし方法により、適宜形成すればよい。

#### 【0143】

<本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法の応用例>

本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法の有用な応用例として、仮基板の表面に一旦カーボンナノチューブ構造体層をパターンニングした後、所望とする基体に転写する方法がある。また、転写工程において、当該仮基板から中間転写体表面にパターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層を一旦転写し、さらに所望とする基体（第2の基体）に転写する構成としても構わない。

#### 【0144】

当該応用例において使用可能な仮基板としては、[カーボンナノチューブ構造体]の項で説明した基体と同様の材質のものが使用可能であり、好ましいものである。ただし、転写工程における転写適性を考慮すると、少なくとも1つの平面を有することが望まれ、平板状であることがより好ましい。

#### 【0145】

当該応用例において使用可能な基体あるいは中間転写体としては、粘着剤を保持した粘着面、あるいは保持し得る面を有することが必要であり、セロファンテープ、紙テープ、布テープ、イミドテープのような一般的なテープは勿論使用可能である。また、これらテープのような可撓性ないし柔軟性を有する材料以外の硬質の材料からなるものであっても構わない。粘着剤を保持していない材料の場合には、保持し得る面に粘着剤を塗りつけた上で、これを粘着面として、通常のテープと同様に使用することができる。当該応用例によれば、本発明のカーボンナノチューブ構造体を容易に製造することができる。

#### 【0146】

なお、基体の表面にカーボンナノチューブ構造体層が担持された状態のものを用意し、

デバイスを構成する所望の第2の基体（例えば筐体）の表面に基体ごと貼付けて、カーボンナノチューブ構造体を製造することもできる。

【0147】

あるいは、仮基板（もしくは中間転写体）の表面にカーボンナノチューブ構造体層が担持されたカーボンナノチューブ転写体を用いて、カーボンナノチューブ構造体を構成する基体の表面に前記カーボンナノチューブ構造体層だけを転写し、仮基板（もしくは中間転写体）を除去するようにすれば、利用者は架橋工程を省略しても、カーボンナノチューブ構造体を作製できるようになる。なお、ここではプロセス上中間転写体がカーボンナノチューブ転写体の仮基板となる場合があるが、カーボンナノチューブ転写体自体としては区別する必要はないので、この場合も含むものとする。

【0148】

カーボンナノチューブ転写体を用いると、仮基板の表面に架橋された状態でカーボンナノチューブ構造体層が担持されているため、その後の取り扱いが極めて簡便になり、カーボンナノチューブ構造体の製造は極めて容易に行うことができるようになる。仮基板の除去方法は、単純な剥離、化学的に分解、焼失、熔融、昇華、溶解させる等適宜選択できる。

かかる応用例のカーボンナノチューブ構造体の製造方法は、デバイスの基体として、そのまま本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法を適用し難い材質および／または形状のものの場合に、特に有効である。

【0149】

例えば、前記架橋工程で、塗布後の前記溶液を硬化するために加熱する温度が、カーボンナノチューブ構造体の基体にしようとしている材料の融点ないしガラス転移点以上となってしまう場合に、上記本発明の応用例は有効である。このとき、前記加熱温度を前記仮基板の融点よりも低く設定することで、硬化のために必要な加熱温度を確保することができ、適切に本発明のカーボンナノチューブ構造体を製造することができる。

【0150】

また、例えば、前記パターンニング工程が、前記仮基板表面における前記所望の形状に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望の形状に応じたパターンにパターンニングする工程であるとき、カーボンナノチューブ構造体の基体にしようとしている材料が、前記パターンニング工程で行うドライエッチングに対して耐性を有しない場合に、上記本発明の応用例は有効である。このとき、前記仮基板にドライエッチングに対して耐性を有する材料を用いることで、前記仮基板にパターンニングする工程の操作に対する耐性を確保することができ、適切に本発明のカーボンナノチューブ構造体を製造することができる。

【0151】

具体的な耐性、材料等は、ドライエッチングのガス種、強度、時間、温度、圧力等の条件により異なるため一概には言えないが、樹脂材料は比較的耐性が低いため、これを前記基体とした場合に、本応用例を適用することで、耐性が低いことによる制約から解放される。したがって、樹脂材料を前記基体に適用することは、本応用例によるメリットを生かし得る点で好適である。一方、無機材料は比較的耐性が高いため、前記仮基板に適している。また、可撓性ないし柔軟性を有する材料は一般に当該耐性が低いため、これを前記基体に適用することは、本応用例によるメリットを生かし得る点で好適である。

【0152】

さらに、例えば、前記パターンニング工程として、前記仮基板表面における前記所望の形状に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、前記仮基板の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、を含むとき、前記パターンニング工程で用いるエッチング液に対して、前記基体は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性

を有する場合に、上記本発明の応用例は有効である。このとき当該カーボンナノチューブ構造体の基体を本応用例における基体とし、前記仮基板に前記エッチング液に対して耐性を有する材料を用いることで、前記仮基板にパターニングする工程の操作に対する耐性を確保することができ、適切に本発明のカーボンナノチューブ構造体を製造することができる。

#### 【0153】

具体的な耐性、材料等は、用いるエッチング液の種類、濃度、温度、接液時間等の条件により異なるため一概には言えない。例えば、エッチング液が酸性であり、酸に弱いアルミニウム等の材料をカーボンナノチューブ構造体の基体としたい場合に、これを前記基体にし、酸に耐性のあるシリコン等の材料を前記仮基板にして本応用例を適用することで、耐性が低いことによる制約から解放される。その他、エッチング液の液性により一概には言えないが、既述の通りエッチング液に対する耐性が低い材料を前記基体にするすることで、耐性が低いことによる制約から解放される。

#### 【0154】

さらに別の態様として、カーボンナノチューブ構造体層24を担持する基体を、よりハンドリングしやすいカーボンナノチューブ構造体とするために、第2の基体に貼り付けて、本発明のカーボンナノチューブ構造体およびこれを用いた装置を構成しても良い。第2の基体としては、物性的に剛体であっても、可撓性ないし柔軟性であってもよいし、形状的にも球体、凹凸形状等多様な形状のものを選択することができる。

#### 【実施例】

#### 【0155】

以下、本発明を実施例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0156】

[実施例1・・・多層カーボンナノチューブカルボン酸無水物塗料、塗布膜の合成]  
(付加工程)

・カルボキシル基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成

多層カーボンナノチューブ粉末（純度90%、平均直径30nm、平均長さ3 $\mu$ m；サイエンスラボラトリー製）30mgを濃硝酸（60質量%水溶液、関東化学製）20mlに加え、120℃の条件で還流を20時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。以上の反応スキームを図3に示す。なお、図中カーボンナノチューブCNTの部分は、2本の平行線で表している。

#### 【0157】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水10mlに分散させて、再び5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した（以上で、洗浄操作1回）。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

#### 【0158】

(混合工程)

上記工程で得られたエステル化したカーボンナノチューブカルボン酸10mgを、ジメチルホルムアミド（和光純薬製）20mlに加えた後、-COOH同士の縮合剤であるN-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド（塩酸塩、ALDRICH製）30mg超音波分散機を用いて混合した。

#### 【0159】

(塗布工程)

以上のようにして得られた塗料を、パスツールピペットでSiO<sub>2</sub>/Si基板上に0.1ml程度滴下して塗布した。

#### 【0160】

(硬化工程)

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を200℃で10分間加熱して、脱

水縮合反応による重合を行い塗布膜を形成した。反応スキームを図4に示す。

【0161】

[評価試験（直流導伝率の測定）]

実施例1の塗布膜（MWNT-net（カルボン酸無水物））の直流電流・電圧特性測定を行った。塗布膜の膜厚はそれぞれ2  $\mu$ mである。

測定は、SiO<sub>2</sub>/Si基板上に成膜された塗布膜に、金電極を蒸着し、ピコアンメータ4140B（ヒューレットパッカード製）を使って2端子法で行った。この測定結果から求めた塗布膜の導伝率が、1.03 S/cmであった。このことから官能基を縮合させた架橋部位を有するカーボンナノチューブ構造体が、ネットワーク構造を形成していることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0162】

本発明のカーボンのチューブ構造体は、電気素子、電子素子の材料として利用できることは勿論、機械的強度の高さを利用して補強材や充填材として用いたり、電磁波の遮蔽材や光学フィルタ等、カーボンナノチューブの多様な特性を活用する各種デバイスの特性を安定して活用できる工業的に極めて有用な材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0163】

【図1】本発明のカーボンナノチューブ構造体の模式図を示したものである。

【図2】本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法の一例を説明するための基体表面の模式断面図であり、製造工程添って（a）～（e）の順に示したものである。

【図3】実施例1中の（付加工程）におけるカーボンナノチューブカルボン酸の合成の反応スキームである。

【図4】実施例1中の（硬化工程）における脱水縮合反応による架橋の反応スキームである。

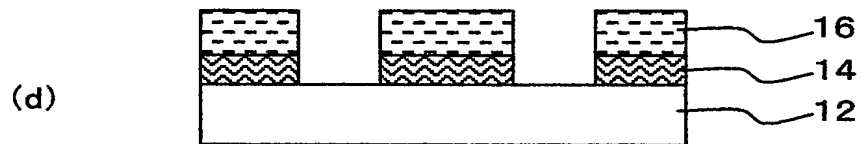
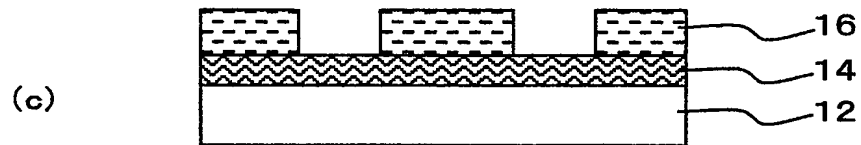
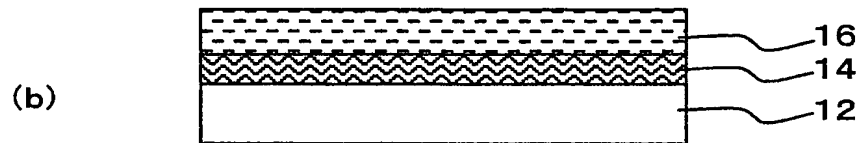
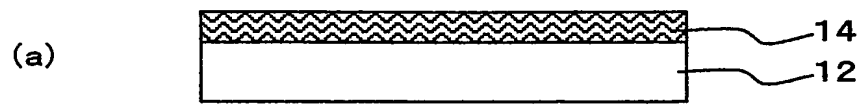
【符号の説明】

【0164】

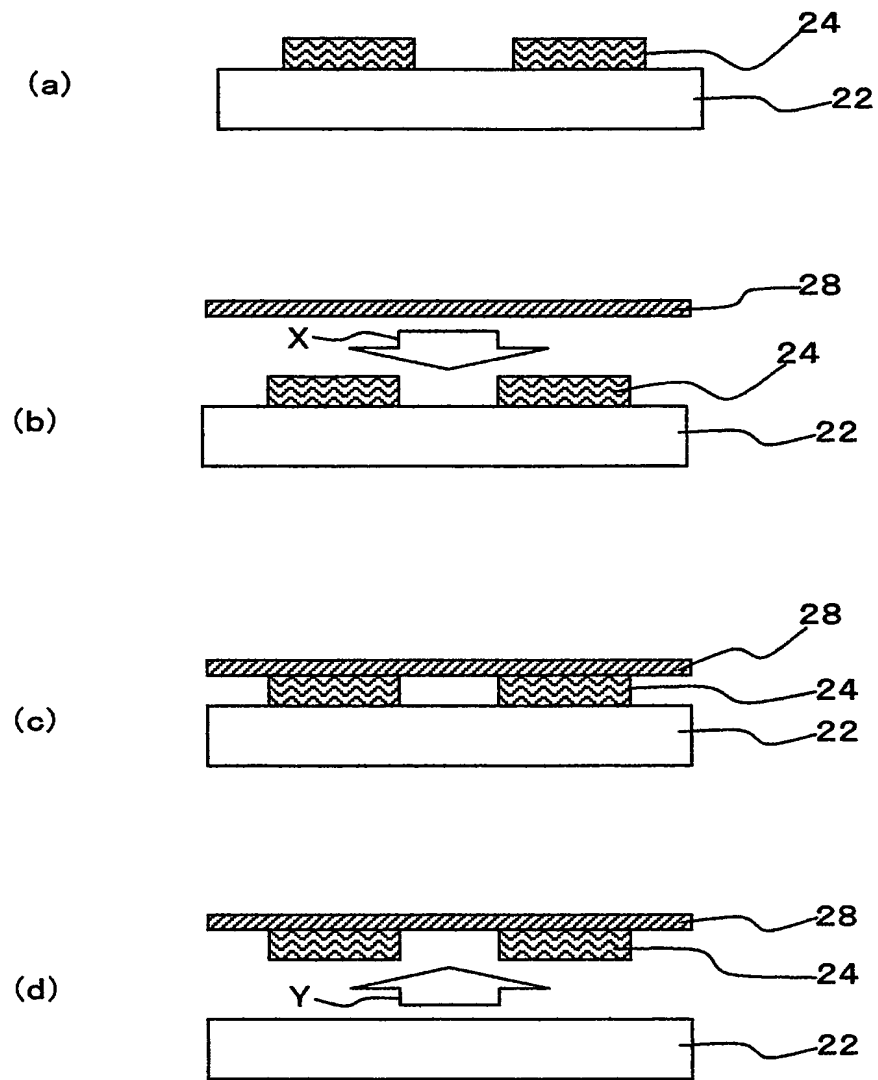
12：基体、 14：カーボンナノチューブ構造体層、 16：レジスト層

【書類名】 図面

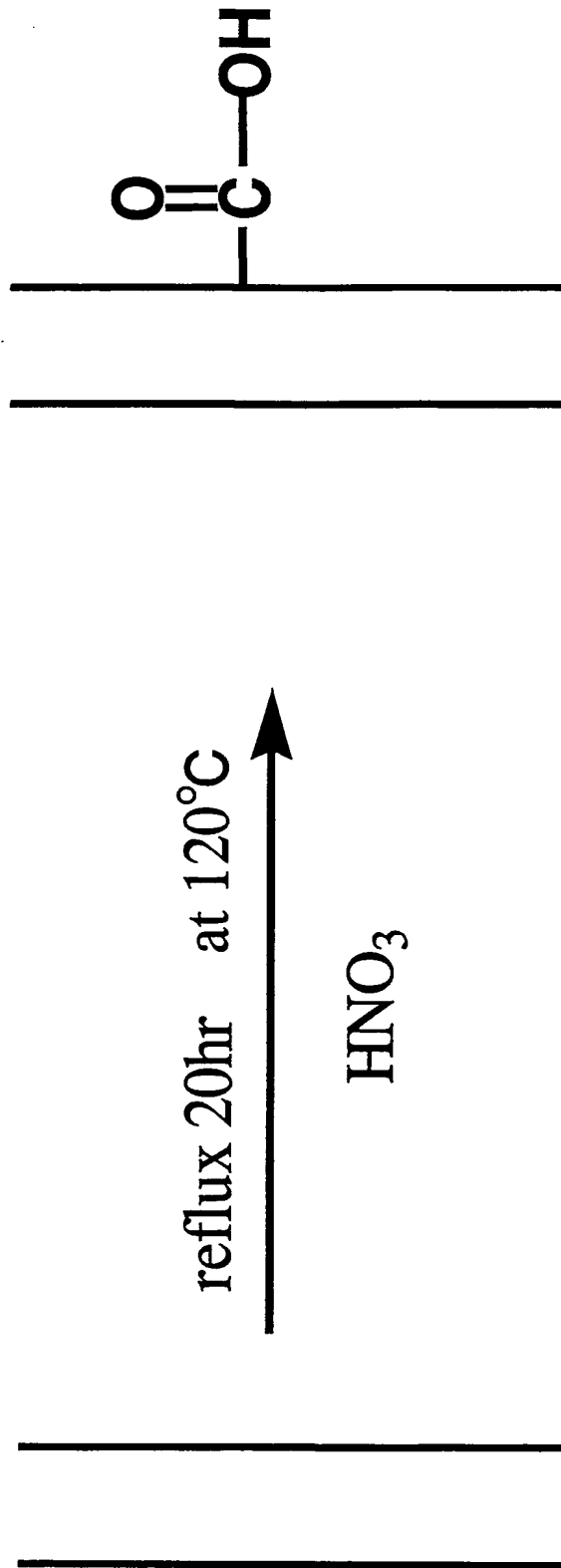
【図 1】



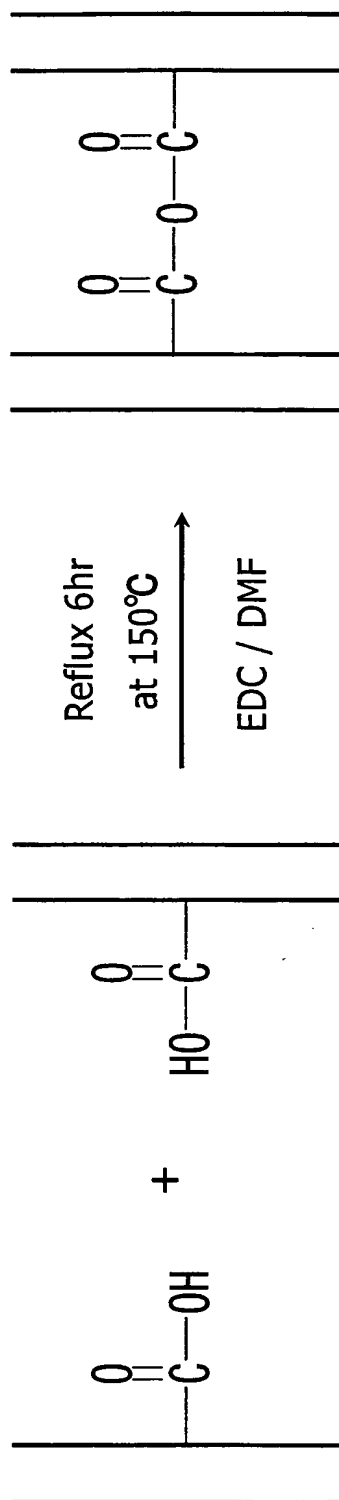
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 均質な特性を備えたカーボンナノチューブ構造体およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 基体 1 2 の表面に、少なくとも、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層 1 4 により構成されたカーボンナノチューブ構造体、並びに、基体 1 2 の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、及び、前記官能基同士を化学させる添加剤を含む溶液を塗布する塗布工程と、前記官能基同士を化学結合させて、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層 1 4 を形成する架橋工程とを含むカーボンナノチューブ構造体の製造方法である。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 2 7 9 0 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 4 9 6 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社